

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-111081

(43)Date of publication of application : 28.04.1997

(51)Int.Cl.

C08L 27/18

C08K 3/24

C08K 5/09

C08L 29/10

(21)Application number : 07-336103

(71)Applicant : NIPPON MEKTRON LTD

(22)Date of filing : 30.11.1995

(72)Inventor : SAITO SATOSHI
KUMIYA FUTOSHI
TATSU HARUMI

(30)Priority

Priority number : 07 99655
07227017Priority date : 31.03.1995
11.08.1995Priority country : JP
JP

(54) FLUORINE-CONTAINING ELASTOMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an elastomer composition capable of carrying out curing of a fluorine-containing elastomer having a cyano group as a crosslinkable group by using a more inexpensive organic acid or inorganic acid ammonium salt than a bis (diaminophenyl) compound or a bis(aminophenol) compound and producing a transparent cured product having necessary cured physical properties and excellent in heat resistance and solvent resistance when carbon black, etc., is not blended in curing.

SOLUTION: The composition is obtained by blending a terpolymer of tetrafluoroethylene, perfluoro(lower alkylvinyl ether) or perfluoro(lower alkoxy- lower-alkylvinyl ether) and a cyano group-containing (perfluorovinyl ether) with an organic ammonium salt or an inorganic ammonium salt as a curing agent.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]To tetrafluoroethylene, perfluoro (low-grade alkyl vinyl ether) or perfluoro (low-grade alkoxy low-grade alkyl vinyl ether), and the 3 yuan copolymer of cyano group content (perfluoro vinyl ether). A fluorine-containing elastomer constituent which blends organic acid ammonium salt or inorganic acid ammonium salt as a hardening agent.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to a fluorine-containing elastomer constituent. It is related with the cross-linking constituent of the fluorine-containing elastomer which has a cyano group as a cross-linking group in detail.

[0002]

[Description of the Prior Art]In JP,S59-109546,A, tetrafluoroethylene, Perfluoro (methyl vinyl ether) and general formula $\text{CF}_2=\text{CF} [\text{OCF}_2\text{CF} (\text{CF}_3)]_n$ It is a general formula to the 3 yuan copolymer of the cyano group content (perfluoro vinyl ether) expressed with $n\text{O}(\text{CF}_2)_m\text{CNn}:1-$

✕ ID=000002

2 and m:1-4.

here -- A -- the alkylidene group of the carbon numbers 1-6, and the perfluoro alkylidene group of the carbon numbers 1-10. it is the carbon-carbon bonding which makes a SO_2 group, O basis, CO group, or the two benzene rings couple directly -- X and Y -- a hydroxyl group or an amino group -- it is -- the fluorine-containing elastomer constituent which blended the bis (aminophenyl)compound expressed as a cross linking agent is indicated. However, such a bis (diaminophenyl)compound or a bis(aminophenol)compound is expensive, and serves as a difficulty on industrial use.

[0003]Although using tetraphenyltin is indicated as a hardening agent of such cyano group content fluorine-containing elastomer to JP,S55-98212,A, this thing is venenosity and that use is not preferred.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The purpose of this invention a cyano group as a

hardening agent of the fluorine-containing elastomer which it has as a cross-linking group, It is a fluorine-containing elastomer constituent using a compound cheaper than a bis (diaminophenyl) compound, a bis(aminophenol) compound, etc., and is in providing what can give vulcanizate excellent in solvent resistance.

[0005]

[Means for Solving the Problem] The purpose of this invention to tetrafluoroethylene, perfluoro (low-grade alkyl vinyl ether) or perfluoro (low-grade alkoxy low-grade alkyl vinyl ether), and the 3 yuan copolymer of cyano group content (perfluoro vinyl ether). It is attained by fluorine-containing elastomer constituent which blended organic acid ammonium salt or inorganic acid ammonium salt as a hardening agent.

[0006]

[Embodiment of the Invention] As tetrafluoroethylene, perfluoro (low-grade alkyl vinyl ether) or perfluoro (low-grade alkoxy low-grade alkyl vinyl ether), and a 3 yuan copolymer of cyano group content (perfluoro vinyl ether), To 50-75 mol of tetrafluoroethylene % and perfluoro (low-grade alkyl vinyl ether), or 49.8-25 mol of perfluoro (low-grade alkoxy low-grade alkyl vinyl ether)%. That to which copolymerization of 0.2-5-mol% of the cyano group content (perfluoro vinyl ether) is carried out as a bridge construction site monomer is used.

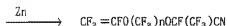
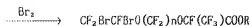
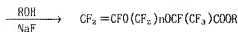
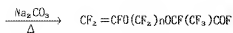
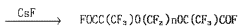
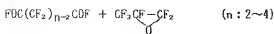
[0007] Generally as perfluoro (low-grade alkyl vinyl ether), perfluoro (methyl vinyl ether) is used. As perfluoro (low-grade alkoxy low-grade alkyl vinyl ether), For example, the following is used, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_n\text{F}_{2n+1}$ (n:1-5). $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{OC}_n\text{F}_{2n+1}$ (n:1-5) $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_m\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ (n:1-5, m:1-3). $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_2\text{OC}_n\text{F}_{2n+1}$ (n:1-5) - in these, especially, that whose $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ group is a CF_3 group is fond, and is used.

[0008] As cyano group content (perfluoro vinyl ether) which forms the cross-linking group in a 3 yuan copolymer, the following compounds are used, for example.

(a) $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_n\text{CN}$. (n:2-12) [USP 3,546,186 and USP. 3,114,778 references] (b) $\text{CF}_2=\text{CFO}[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_n\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ (n:0-4) [USP 3,852,326 and USP 3,933,767 reference]. (c) $\text{CF}_2=\text{CFO}[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_m(\text{CF}_2)_n\text{CN}$ (n:1-4, m:1-2) [USP 4,138,426 and USP 4,281,092 reference] (d). $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_n\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ [(n:2-4) Tokuganhei6-295548 reference]

[0009] The above-mentioned cyano group content (perfluoro vinyl ether) compound (d) is compoundable according to a reaction path which is indicated below, for example.

[0010]



[0011]As shown in a series of above-mentioned reaction paths, to oxalic acid JIFURORAIDO, perfluoro malonic acid JIFURORAIDO, or perfluoro succinic acid JIFURORAIDO. 2 Eq of hexafluoro propylene oxide is made to add under existence of a cesium fluoride catalyst, Carry out the pyrolysis of the addition reaction thing under existence of sodium carbonate, and it is considered as a monovinyl object, Subsequently, under existence of HF scavengers, such as sodium fluoride, make alcohol, such as methanol, react and it esterifies, The cyano group content (perfluoro vinyl ether) compound (d) made into the purpose can be obtained by making it react to ammonia, amidating, after making bromine add to the double bond portion and protecting, and also carrying out heating drying, cyano-izing under existence of diphosphorus pentaoxide, and making the last carry out a debromination reaction.

[0012]Into this 3 yuan copolymer, copolymerization of a fluorination olefin, various vinyl compounds, etc. of a grade (about 20-mol % less than) which do not check a copolymerization reaction and do not spoil vulcanized state property can be carried out. As a fluorination olefin, for example Vinylidene fluoride, monofluoroethylene, Trifluoroethylene, trifluoropropylene, pentafluoropropylene, They are used by hexafluoropropylene, hexafluoro isobutylene, chlorotrifluoroethylene, dichlorodifluoroethene, etc., and as a vinyl compound, For example, ethylene, propylene, 1-butene, isobutylene, the methyl vinyl ether, ethyl vinyl ether, butylvinyl ether, cyclohexylvinyl ether, vinyl acetate, vinyl propionate, VCM/PVC, a vinylidene chloride, trifluorostyrene, etc. are used.

[0013]The following is used as a hardening agent.

(1) Polyfluorocarboxylic acid ammonium salt $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{COONH}_4$ ($n: 1\sim 20$) $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)]$

$\text{CF}_2\text{O}] \text{mCF}(\text{CF}_3) \text{COONH}_4$ (n:1-5, m:1-5). $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3) \text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3) \text{CF}_2\text{O}] \text{nCF}(\text{CF}_3) \text{COONH}_4$ (n:0-5) $\text{H}_4\text{NOOC}(\text{CF}_2) \text{nCOONH}_4$ (n:0-10). $\text{H}_4\text{NOOCFC}(\text{CF}_3) [\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)] \text{qO}(\text{CF}_2) \text{pO}[\text{CF}(\text{CF}_3) \text{CF}_2\text{O}] \text{rCF}(\text{CF}_3) \text{COONH}_4$ (p:1-10, q, r:1-5). $\text{H}_4\text{NOOC}(\text{CF}_2) \text{nO}[\text{CF}(\text{CF}_3) \text{O}] \text{mCF}(\text{CF}_3) \text{COONH}_4$ (n:1-10, m:0-5)

× ID=000004

$\text{F}(\text{CF}_2) \text{nSO}_2\text{NRCF}_2\text{COONH}_4$ (the alkyl group of $\text{R}: \text{C}_1 - \text{C}_{20}$, n:1-20)[0014](2) Ammonium salt polyfluorosulfonate (it is perfluoroalkyl group of $\text{Rf}: \text{C}_1 - \text{C}_{20}$, and ether bond may be included in molecule) $\text{F}(\text{CF}_2) \text{nSO}_3\text{NH}_4$ (n:1-20)

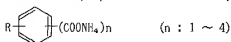
× ID=000005

(n:0 or 1) $\text{RfCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{NH}_4 \text{Rf}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}) \text{nSO}_3\text{NH}_4$ (n:1-2)[0015](3) Ammonium salt of polyfluoro alkyl group content phosphoric acid, phosphonic acid, or sulfonic acid (it is a perfluoroalkyl group of $\text{Rf}: \text{C}_1 - \text{C}_{20}$, and). The ether bond may be included in the molecule. R: Low-grade alkyl group ($\text{RfCH}_2\text{CH}_2\text{O}) \text{nPO}(\text{ONH}_4)_{3-n}$ (n:1-2) $\text{nPO}(\text{RfSO}_2\text{NRCH}_2\text{CH}_2) (\text{ONH}_4)$

× ID=000006

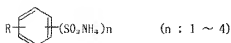
$_{3-n}$ (n:1-2). $\text{RfCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{ONH}_4)_2 \text{RfCH}_2\text{CH}_2 \text{PO}(\text{OR}) (\text{ONH}_4)$

[0016](4) Ammonium salt (R: alkyl group or alkylene group of hydrogen atom and $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$) $\text{RCOONH}_4 \text{H}_4\text{NOOCRCOONH}_4$ of carboxylic acid or sulfonic acid



RSO_3NH_4

$\text{H}_4\text{NSO}_3\text{RSO}_3\text{NH}_4$



ROSO_3NH_4 [0017](5) Phosphoric acid. Or the ammonium salt of phosphonic acid. (Alkyl group of R, $\text{R}': \text{C}_1 - \text{C}_{30}$) $\text{ROPO}(\text{ONH}_4)_2 \text{RPO}(\text{ONH}_4)_2 \text{RR}'\text{PO}(\text{ONH}_4)_2 \text{ROP}(\text{ONH}_4)_2 (\text{RO}) (\text{R}'\text{O})\text{P}(\text{ONH}_4)_2$ [0018](6) -- inorganic acid ammonium salt ammonium sulfate ammonium carbonate

ammonium nitrate ammonium phosphate, if dispersibility, vulcanized state property, etc. over fluorine-containing elastomer are taken into consideration among each ammonium salt of these, it is preferred to use organic acid ammonium salt, especially polyfluorocarboxylic acid ammonium salt.

[0019] These organic acid ammonium salt hardening agents or inorganic acid ammonium salt hardening agent of 3 yuan blended with a copolymer is preferably used at a rate of about 0.5 to 3 weight section about 0.2 to 5 weight section per copolymer 100 weight section. [of 3 yuan]

[0020] In the fluorine-containing elastomer constituent used as an essential ingredient, each above ingredient, Acid-accepting agents, such as an oxide of divalent metal, such as inorganic fillers, such as carbon black and silica, lead oxide (PbO), a zinc oxide, magnesium oxide, and calcium hydroxide, or hydroxide, a stearate, and a hydrotalcite, various paints, processing aid, a plasticizer, and other required combination drugs are blended suitably. Preparation of a constituent is performed by kneading at about 30-100 °C using a roll, a kneader, a Banbury mixer, etc. Hardening of a constituent is performed by heating for about 5 to 60 minutes at about 150-220 °C with a compacting machine etc., and secondary vulcanization is performed at about 200-300 °C among the inert atmosphere in air or a nitrogen gas atmosphere etc. for about 10 to 50 hours.

[0021]

[Effect of the Invention] The ammonium salt of organic acid cheaper than a bis(diaminophenyl) compound, a bis(aminophenol) compound, etc. or inorganic acid is used, The vulcanizate which could harden the fluorine-containing elastomer which has a cyano group as a cross-linking group, and was obtained is a point of heat resistance and solvent resistance, and is excellent. When not blending carbon black etc. when hardening, the transparent vulcanizate which has required vulcanized state property can be obtained. Since very little vulcanizate of generating gas or a solvent extraction ingredient can be obtained if the ammonium salt which vaporizes or is easy to disassemble at the time of secondary vulcanization is used, the effective application to a medical-application way, a food industry use, a semiconductor industry use, etc. is expected.

[0022]

[Example] Next, this invention is explained about working example.

[0023] Working example 1 - 2 tetrafluoroethylene perfluoro (methyl vinyl ether)-perfluoro (5-cyanopentylvinyl ether) [Mole ratio 68.8:30.0:1.2] 3 yuan to copolymer (3 yuan copolymer A) 100 weight section. perfluoro octanoic acid ammonium $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COONH}_4$ -- one weight section (working example 1) -- or the amount part (working example 2) addition of duplex was carried out, and it mixed on 2 roll mills. After carrying out compression molding of the mixture under 180 °C and the conditions for 30 minutes, secondary vulcanization was performed under

the following conditions in the air.

applying to 204 ** at 4 hours 90 ** by 290 ** of working example 1 working example for 6 hours for 4 hours -- rise [] -- applying [to 204 ** / by 204 ** of rises] to rise 288 over 6 hours for 6 hours for 18 hours over 6 hours to 270 ** at 18 hours 204 ** -- 270 ** of rises -- 18 hours 288 ** -- 18 hours [0024]The appearance of the mold goods after secondary vulcanization was transperence to which the thing of working example 1 is slightly tinged with the gray taste, and the thing of working example 2 was water-white.

[0025]Working example 3 - 6 tetrafluoroethylene perfluoro (methyl vinyl ether)-perfluoro (2-cyano 3,7-dioxo 8-nonene) [Mole ratio 72.1:25.5:2.4] 3 yuan to copolymer (3 yuan copolymer B) 100 weight section. perfluoro octanoic acid ammonium -- one weight section (working example 3-4) and 1.5 weight sections (working example 5) -- or the amount part (working example 6) addition of duplexs was carried out, and it mixed on 2 roll mills. After carrying out compression molding of the mixture under 180 ** and the conditions for 30 minutes, secondary vulcanization was performed under the following conditions in the air.

Over 6 hours, over [to 204 ** of rises] 6 hours to 204 ** 4-hour, it is 18 hours 288 ** in 270 ** of rises to rise 288 to 270 ** 18-hour, and is [in 4-690 ** of working example 3 working example / ** / 4 hours / 90] 18 hours over 6 hours over 6 hours at 18 hours 204 ** by 204 ** of rises. [0026]Each appearance of the mold goods after secondary vulcanization was the transperence which carried out the skillful amber color.

[0027]working example 7-8 -- to said 3 yuan copolymer B 100 weight section. Perfluoro (5,8-dimethyl- 4,7-dioxo nonanoic acid) ammonium $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$

One weight section (working example 7). Or the amount part (working example 8) addition of duplexs was carried out, and it mixed on 2 roll mills. After carrying out compression molding of the mixture under 180 ** and the conditions for 30 minutes, secondary vulcanization was performed under the conditions as working example 2 that it is the same in the air.

[0028]Each appearance of the mold goods after secondary vulcanization was water-white.

[0029]the reference examples 1-2 -- said 3 yuan copolymer 100 weight section -- 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane -- 0.5 weight sections (reference example 1) -- or 1 weight-section (reference example 2) addition was carried out, and it mixed on 2 roll mills. After carrying out compression molding of the mixture under 180 ** and the conditions for 30 minutes, secondary vulcanization was performed under the conditions as working example 2 that it is the same in the air.

[0030]Each appearance of the mold goods after secondary vulcanization was opaque in blackish brown.

[0031]Measurement of each of following items was performed about the vulcanizate obtained in working example 1-3.

X ID=000008

Heat-aging examination: The coefficient of cubical expansion after being immersed for 70 hours into the various solvents of the normal-state physical-properties compression set:ASTM Method-B/P-24 O-ring solvent resistance:prescribed temperature after aging in 200 ** and the air of 70 hours [0032]A measurement result is shown in the next table 1.

[0033]

Table 1 parameter working example 1 working example 2 working example 3 [normal-state physical-properties] hardness . (JIS-A) 63 61 a 59100% modulus (MPa) -- 2.5 2.6 2.5 tensile-strength (MPa) 22.2 21.0 being extended 17.8 -- (%) 270 270 280 [heat-aging examination] hardness (JIS-A). 63 62 a 60100% modulus (MPa) -- 2.6 2.5 2.2 tensile-strength (MPa) 21.3 17.0 being extended 16.2 -- (%) 259 250 270 a [compression set] -- 150 **, 70 hour (%) 36 34 39200 **, 70 hour (%) 37 40 49 [Solvent resistance] 140 ** hexamethylenediamine (%) +23.4 +13.8200 ** steam (%) +0.9 +1.480 ** methyl-ethyl-ketone (%) +4.565 ** methanol . (%) +0.980 ** ethyl acetate (%) 30% +5.580 ** sodium hydroxide (%) 60% +0.180 ** nitric acid (%) +0.7[0034]About the vulcanizate obtained by working example 4-8 and the reference examples 1-2, measurement of a compression set and solvent resistance was performed. A measurement result is shown in the next table 2.

[0035]

the Table 2 compression set [] -- 150 ** of example [of (%) solvent resistance (%)], 70hrs200 **, and 70hrsH₂N(CH₂)₆NH₂ (140 **) steam (200 **) working example 4 52 55 +21.6 +0.3. ** 5 30 33 +23.6 +1.6 ** 6 17 20 +17.3 -0.1 ** 7 66 66 +22.7 +1.4 ** 8 25 27 +22.9 +0.7 reference example 1 26 21 +28.6 +0.5 ** 2 14 14 +39.4 +0.8[0036]working example 9-10 -- phosphoric acid 3 ammonium 1 weight section (working example 9) or ammonium benzoate 1 weight section (working example 10) was added to said 3 yuan copolymer A 100 weight section, and it mixed on 2 roll mills to it. After carrying out compression molding of the mixture under 180 ** and the conditions for 30 minutes, secondary vulcanization was performed under the conditions as working example 2 that it is the same in the air.

[0037]working example 11-14 -- said 3 yuan copolymer B 100 weight section -- ammonium carbonate -- 1 weight section (working example 11), Phosphoric acid 3 ammonium 1 weight section (working example 12), adipic acid dianmonium 1 weight section (working example 13), or ammonium benzoate 1 weight section (working example 14) was added, and it mixed on 2 roll mills. After carrying out compression molding of the mixture under 180 ** and the conditions for 30 minutes, secondary vulcanization was performed under the conditions as working example 2 that it is the same in the air.

[0038]About the vulcanizate obtained in above working example 9-14, measurement and the resistance to solvents test of the appearance of mold goods and a compression set were done, and the result as shown in the next table 3 was obtained.

[0039]

the Table 3 solvent resistance [] – 150 ** of appearance of (%) compression set (%) H_2N

$(CH_2)_6NH_2$ steam working example mold goods, 70hrs200 **, and 70hrs(140 **) (200 **) 9

blackish-brown 80 78.20.1 4.8 Ten Light yellow and transparent 52. 47 33.5 3.6 11

Colorlessness and transparent 75 74 13.5 4.6 12 Blackish brown 10 12 23.4 20.9 13 Brown 27

28 11.0 1.6 14 An amber color and transparent 46 54 15.9 1.1

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-111081

(43) 公開日 平成9年(1997)4月28日

(51) Int. Cl.	識別記号	序内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/18	K J J		C 0 8 L 27/18	K J J
C 0 8 K 3/24	K J F		C 0 8 K 3/24	K J F
5/09			5/09	
C 0 8 L 29/10	L G Z		C 0 8 L 29/10	L G Z

審査請求 未請求 請求費の款 1 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-336103

(22) 出願日 平成7年(1995)11月30日

(31) 優先権主張番号 特願平7-99655

(32) 優先日 平7(1995)3月31日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平7-227017

(32) 優先日 平7(1995)8月11日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000230249

日本メクトロン株式会社
東京都港区芝大門1丁目12番15号

(72) 発明者 青藤 智

茨城県北茨城市中野町日都2028-39

(72) 発明者 齋谷 太

茨城県日立市箱田町3-17-8-104

(72) 発明者 遠 善美

茨城県日立市弁天町3-8-4

(74) 代理人 弁理士 吉田 俊夫

(54) 【発明の名称】 含フッ素エラストマー組成物

(57) 【要約】

【解決手段】 テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)またはパーフルオロ(低級アルコキシ低級アルキルビニルエーテル)およびシアノ基含有(パーフルオロビニルエーテル)の3元共重合体に、有機酸アンモニウム塩または無機酸アンモニウム塩を硬化剤として配合した含フッ素エラストマー組成物。

【効果】 ビス(シアミノフェニル)化合物やビス(アミノフェニル)化合物などより廉価な有機酸または無機酸のアンモニウム塩を用いて、シアノ基を架橋性基として着する含フッ素エラストマーの硬化を行うことができる。また、硬化に際して、カーボンブラック等を配合しない場合には、必要な加硫性を有する透明な加硫物を得ることができる。また、得られた加硫物は、耐熱性および耐溶剤性の点ですぐれている。

(2)

特開平9-111081

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)またはパーフルオロ(低級アルコキシ低級アルキルビニルエーテル)およびシアノ基含有(パーフルオロビニルエーテル)の3元共重合体、有機酸アンモニウム塩または無機酸アンモニウム塩を硬化剤として配合してなる含フッ素エラストマー組成物。

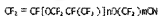
【発明の詳細な説明】

【0001】

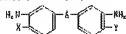
【発明の属する技術分野】 本発明は、含フッ素エラストマー組成物に関する。更に詳しくは、シアノ基を架橋性基として有する含フッ素エラストマーの架橋性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 特開昭59-109546号公報には、テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)および一般式

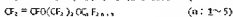

 $n: 1 \sim 2, m: 1 \sim 4$

で表わされるシアノ基含有(パーフルオロビニルエーテル)の3元共重合体に、一般式



(C)で、Aは炭素数1~6のアルキリデン基、炭素数1~10のパーフルオロアルキリデン基、SO₂基、O基、CF₂基または2個のベンゼン環を直接結合させる炭素-炭素結合であり、XおよびYは水酸基またはアミノ基である)で表わされるビス(アミノフェニル)化合物を架橋剤として配合した含フッ素エラストマー組成物が記載されている。しかしながら、このようなビス(シアミノフェニル)化合物またはビス(アミノフェニル)化合物は高価であって、工業的使用上の難点となっている。

【0003】 また、特開昭59-98212号公報には、このようなシアノ基含有含フッ素エラストマーの硬化剤とし、*



これらの中で、特に(C₁~C₅)基がCF₂基であるものが好んで用いられる。

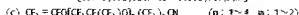
【0004】 更に、3元共重合体中の架橋性基を形成す※



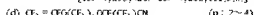
[USP 3,546,186, USP 3,114,778参照]



[USP 3,852,326, USP 3,933,767参照]



[USP 4,138,426, USP 4,281,992参照]



2

※、テトラフェニル錫を用いることが記載されているが、このものは有毒性であってその使用は好ましくない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、シアノ基を架橋性基として有する含フッ素エラストマーの硬化剤として、ビス(シアミノフェニル)化合物やビス(アミノフェニル)化合物などより廉価な化合物を用いた含フッ素エラストマー組成物であって、耐溶剤性にすぐれた加硫物を与え得るものを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 かかる本発明の目的は、テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)またはパーフルオロ(低級アルコキシ低級アルキルビニルエーテル)およびシアノ基含有(パーフルオロビニルエーテル)の3元共重合体に、有機酸アンモニウム塩または無機酸アンモニウム塩を硬化剤として配合した含フッ素エラストマー組成物によって達成される。

20 【0006】

【発明の実施の形態】 テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)またはパーフルオロ(低級アルコキシ低級アルキルビニルエーテル)およびシアノ基含有(パーフルオロビニルエーテル)の3元共重合体としては、テトラフルオロエチレン50~75モル%、パーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)またはパーフルオロ(低級アルコキシ低級アルキルビニルエーテル)49.8~25モル%に、0.2~5モル%のシアノ基含有(パーフルオロビニルエーテル)を架橋サイト単量体として共重合させたものが用いられる。

【0007】 パーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)としては、一般にはパーフルオロ(メチルビニルエーテル)が用いられる。また、パーフルオロ(低級アルコキシ低級アルキルビニルエーテル)としては、例えば次のようなものが用いられ、

※のシアノ基含有(パーフルオロビニルエーテル)としては、例えば次のような化合物が用いられる。

(3)

特開平9-111081

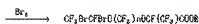
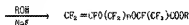
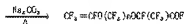
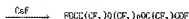
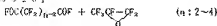
3

4

[特開平6-29548号参照]

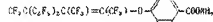
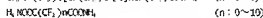
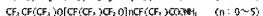
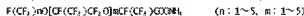
〔0009〕上記シノ基含有（パーフルオロビニルエーテル）化合物(4)は、例えば以下に記載されるような反応経路によって合成することができる。

〔0010〕

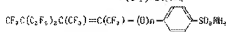


〔0011〕上記一連の反応経路に示されるように、シユ酸ジフロライド、パーフルオロマン酸ジフロライドまたはパーフルオロハク酸ジフロライドに、フッ化セシウム触媒の存在下にヘキサフルオロプロピレンオキセ

(1)ポリフルオロカルボン酸アンモニウム塩

(R: C₁ ~ C₆ のアルキル基, n: 1 ~ 20)

〔0014〕(2)ポリフルオロスルホン酸アンモニウム塩



(n: 0 または 1)



(n: 1 ~ 2)

〔0015〕(3)ポリフルオロアルキル基含有リン酸ホスホン酸またはスルホン酸のアンモニウム塩

(Rf: C₁ ~ C₆ のパーフルオロアルキル基であり、分子中にエーテル結合を含んでいてもよい、R: 低級アルキル

* サイトを2当量付加させ、その付加反応物を硫酸ナトリウムの存在下で熱分解してモノビニル体とし、次にフッ化ナトリウム等の塩化剤の存在下でメタノール等のアルコールを反応させてエステル化し、その二重結合部分に酸素を付加させて保護した後アンモニウムと反応させてアミド化し、更に五酸化リンの存在下で加熱脱水してシアノ化し、最後に脱酸素反応させることにより、目的とするシノ基含有（パーフルオロビニルエーテル）化合物(4)を得ることが出来る。

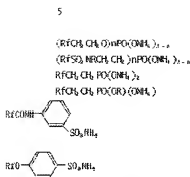
〔0012〕かかる3元共重合体中には、共重合反応を阻害せずかつ加減物性を損わない程度(約20モル%)以下のフッ素化オレフィンや各種ビニル化合物などを共重合させることもできる。フッ素化オレフィンとしては、例えばフッ化ビニリデン、モノフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、トリフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブチレン、クロロトリフルオロエチレン、ジクロロフルオロエチレン等が用いられ、またビニル化合物としては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、トリフルオロエチレン等が用いられる。

〔0013〕硬化剤としては、次のようなものが用いられる。

49※ (Rf: C₁ ~ C₆ のパーフルオロアルキル基であり、分子中にエーテル結合を含んでいてもよい)

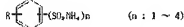
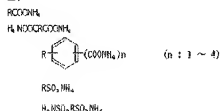
(n: 1 ~ 20)

基)



〔0116〕(4)カルボン酸またはスルホン酸のアモニウム塩

(R: 水素原子・ $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のアルキル基またはアルキレン基)



$\text{R(SO}_3\text{)}_2\text{NH}_4$

〔0117〕(5)リン酸またはホスホン酸のアモニウム塩

(R, R': $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のアルキル基)



〔0118〕(6)無機酸アンモニウム塩

炭酸アンモニウム

炭酸アンモニウム

硝酸アンモニウム

リン酸アンモニウム

これらの各アンモニウム塩の内、含フッ素エラストマーに対する分散性や加硫性などを考慮すると、有機酸アンモニウム塩、特にポリフルオロカルボン酸アンモニウム塩を用いることが好ましい。

〔0119〕3元共重合体に配合されるこれらの有機酸アンモニウム塩硬化剤または無機酸アンモニウム塩硬化剤は、3元共重合体100重量部当り約0.2~5重量部、好ましくは約0.5~3重量部の割合で用いられる。

〔0120〕以上の各成分を必須成分とする含フッ素エラストマー組成物中には、カーボンブラック、シリカ等

(4)

特開平9-111981

5

(n: 1~2)

(n: 1~2)

の無機充填材、酸化鉛(PbO)、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の2価金属の酸化物または水酸化物、ステアリン酸塩、ハイドロタルサイト等の受酸剤、各種顔料、加工助剤、可塑剤、その他必要な配合剤が適宜配合される。組成物の調製は、ロール、ミュー、パンバリーミキサなどを用いて、約30~100℃で混練することによって行われる。組成物の硬化は、圧縮成形機などにより約150~220℃で約5~60分間加熱することにより行われ、二次加熱は窒気中または窒素ガス雰囲気中などの不活性雰囲気中、約200~300℃で約10~50時間行われる。

〔0121〕

〔発明の効果〕ビス(ジアミノフェニル)化合物やビス

(アミノフェノール)化合物などより廉価な有機酸または無機酸のアモニウム塩を用いて、シアノ基を架橋基として有する含フッ素エラストマーの硬化を行うことができ、得られた加硫物は、耐熱性および耐酸化性の点ですぐれている。また、硬化に際して、カーボンブラック等を配合しない場合には、必要な加硫性を有する過剰な加硫物を得ることができる。更に、二次加熱時に復元または分解し易いアモニウム塩を使用すると、発生ガスまたは溶剤抽出成分の非常に少ない加硫物を得ることができるので、医療用途、食品産業用途、半導体産業用途などへの有効な応用が期待される。

30

〔0122〕

〔実施例〕次に、実施例について本発明を説明する。

〔0123〕実施例1~2

テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(メチルビニルエーテル)-パーフルオロ(5-シアノベンチルビニルエーテル)〔モル比68.8:30.0:1.2〕3元共重合体(3元共重合体A)100重量部に、パーフルオロオクタジエンアンモニウム $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{COONH}_4$ を1重量部(実施例1)または2重量部(実施例2)添加し、2本ロールミル上で混合した、混合物を、180℃、30分間の条件下で圧縮成形した後、窒気中で次のような条件下で二次加硫を行った。

40

実施例1

実施例1	実施例2
90℃で4時間	90℃で4時間
204℃で6時間かけて上昇	204℃で6時間かけて上昇
204℃で18時間	204℃で18時間
270℃で6時間かけて上昇	288℃で6時間かけて上昇
270℃で18時間	288℃で18時間

〔0124〕二次加硫後の成形品の外観は、実施例1のものほすかに灰色味を帯びた透明であり、また実施例2のものは無色透明であった。

〔0125〕実施例3~6

(5)

管帽平9-111081

7

8

テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(メチルビニルエーテル)-パーフルオロ(2-シアノ-3,7-ジオキサソノン) [モル比72.1:25.5:2.4] 5元共重合体(3元共重合体B)100重量部に、パーフルオロオクタジエンアンモニウムを1重量部(実施例3～4)、1.5重量部(実施例5)または2重量部(実施例6)添加し、2本ロールミル上で混合した。混合物を、180℃、30分間の条件下で圧縮成形した後、真空中で次のような条件下で二次加硫を行った。

実施例3	実施例4～6
90℃で4時間	90℃で4時間
204℃迄時間をかけて上昇	204℃迄6時間をかけて上昇
204℃で16時間	204℃で16時間
270℃迄時間をかけて上昇	286℃迄時間をかけて上昇
270℃で16時間	288℃で16時間

【0026】二次加硫後の成形品の外観は、いずれも鮮やかなコハク色をした透明であった。

【0027】実施例7～8

前記5元共重合体B 100重量部に、パーフルオロ(5,8-ジメチル-4,7-ジオキサソノン酸)アンモニウムCF₃(CF₂)₂O CF(CF₃)CF₂CF(CF₃)COONH₄を1重量部(実施例7)または2重量部(実施例8)添加し、2本ロールミル上で混合した。混合物を、180℃、30分間の条件下で圧縮成形した後、真空中で実施例2と同様の条件下で二次加硫を行った。

本

表1

測定項目	実施例1	実施例2	実施例3
[常態物性]			
硬さ (JIS-A)	63	61	59
100%モジュラス (MPa)	2.5	2.6	2.5
引張強さ (MPa)	22.2	21.0	17.8
伸び (%)	270	270	280
[熱老化試験]			
硬さ (JIS-A)	63	62	60
100%モジュラス (MPa)	2.6	2.5	2.2
引張強さ (MPa)	21.3	17.0	16.2
伸び (%)	259	250	270
[圧縮永久歪]			
150℃、70時間 (%)	36	34	39
200℃、70時間 (%)	37	40	49
[耐溶剤性]			
140℃のヘキサメチレンジアミン (%)		+23.4	+13.8
200℃のスチーム (%)		+0.9	+1.4
80℃のメチルエチルケトン (%)			+4.5
65℃のメタノール (%)			+0.9
80℃の酢酸エチル (%)			+5.5
80℃の30%水酸化ナトリウム (%)			+0.1
80℃の60%硫酸 (%)			+0.7

【0034】また、実施例4～8および参考例1～2で得られた加硫物については、圧縮永久歪および耐溶剤性

* 【0028】二次加硫後の成形品の外観は、いずれも無色透明であった。

【0029】参考例1～2

前記5元共重合体100重量部に、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンを0.5重量部(参考例1)または1重量部(参考例2)添加し、2本ロールミル上で混合した。混合物を、180℃、30分間の条件下で圧縮成形した後、真空中で実施例2と同様の条件下で二次加硫を行った。

10 【0030】二次加硫後の成形品の外観は、いずれも半透明で不透明なものであった。

【0031】実施例1～3で得られた加硫物について、次の各項目の測定が行われた。

常態物性: DIN 53504による硬さ

DIN 53504による引張試験

(100%モジュラス、引張強さ、伸び)

熱老化試験: 200℃、70時間の真空中でのエージング後の常態物性

圧縮永久歪: ASTM Method-B/P-24 グリッド

耐溶剤性: 所定温度の各種溶剤中に70時間浸漬した後の体積膨張率

【0032】測定結果は、次の表1に示される。

【0033】

の測定が行われた。測定結果は、次の表2に示される。

【0035】

(6)

特開平9-111081

9

19

表2

例	圧縮永久歪 (%)		耐溶剤性 (%)	
	150°C, 70hrs	200°C, 70hrs	H ₂ N(CH ₂) ₆ NH ₂ (140°C)	15-M (200°C)
実施例4	52	55	+21.6	+0.3
" 5	39	33	+23.6	+1.6
" 6	17	29	+17.3	-0.1
" 7	66	66	+22.7	+1.4
" 8	25	27	+22.9	+0.7
参考例1	26	21	+28.6	+0.5
" 2	14	14	+39.4	+0.8

【0036】実施例9～10

前記3元共重合体A 100重量部に、リン酸三アンモニウム1重量部(実施例9)または安息香酸アンモニウム1重量部(実施例10)を添加し、2本ロールミル上で混合した。混合物を、180°C、30分間の条件下で圧縮成形した後、空气中で実施例2と同様の条件下で二次加硫を行った。

【0037】実施例11～14

前記3元共重合体B 100重量部に、炭酸アンモニウム1重量部(実施例11)、リン酸三アンモニウム1重量部

※(実施例12)、アジピン酸ジアンモニウム1重量部(実施例13)または安息香酸アンモニウム1重量部(実施例14)を添加し、2本ロールミル上で混合した。混合物を、180°C、30分間の条件下で圧縮成形した後、空气中で実施例2と同様の条件下で二次加硫を行った。

【0038】以上の実施例9～14で得られた加硫物について、成形品の外観、圧縮永久歪の測定および耐溶剤性試験が行われ、次の表3に示されるような結果を得た。

【0039】

表3

実施例	成形品の外観	圧縮永久歪 (%)		耐溶剤性 (%)	
		150°C, 70hrs	200°C, 70hrs	H ₂ N(CH ₂) ₆ NH ₂ (140°C)	スチレン (200°C)
9	茶褐色	89	78	20.1	4.8
10	淡黄色・透明	52	47	33.5	3.6
11	無色・透明	75	74	13.5	4.6
12	茶褐色	19	12	23.4	20.9
13	褐色	27	28	11.0	1.6
14	コハク色・透明	46	54	15.9	1.1

【手続修正書】

【提出日】平成8年1月31日

【手続修正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】参考例1～2

前記3元共重合体B 100重量部に、2、2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンを0.5重量部(参考例1)または1重量部(参考例2)添加し、2本ロールミル上で混合した。混合物を、180°C、30分間の条件下で圧縮成形した後、空气中で実施例2と同様の条件下で二次加硫を行った。